

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 195 22 144 A1

⑯ Int. Cl. 6:
C 08 G 77/20

C 08 G 77/10
C 08 G 77/12
C 08 G 77/44
C 08 L 83/07
C 09 D 183/07
// (C08L 83/07,
83:05)C08J 3/24,
B65D 65/40

DE 195 22 144 A1

⑯ Aktenzeichen: 195 22 144.3
⑯ Anmeldetag: 19. 6. 95
⑯ Offenlegungstag: 2. 1. 97

⑯ Anmelder:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

⑯ Erfinder:
Herzig, Christian, Dipl.-Chem. Dr., 83329 Waging,
DE; Banfic, Robert, 84508 Burgkirchen, DE; Deubzer,
Bernward, Dipl.-Chem. Dr., 84489 Burghausen, DE;
Huettnner, David, Dipl.-Chem. Dr., Tecumseh, US;
Zöllner, Oliver, 84359 Simbach, DE

⑯ Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere

⑯ Beschrieben werden neue Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere, herstellbar indem in einem ersten Schritt eine mindestens drei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) mit einem Organosiloxan (2) mit endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen und einem Siedepunkt von nicht höher als 150°C bei Normaldruck in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird und überschüssiges Organosiloxan (2) destillativ entfernt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von Si-gebundenem Wasserstoff im Organosiloxan (2) zu aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1) 1,5 bis 20 beträgt, in einem zweiten Schritt die so erhaltenen, Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Siloxancopolymere mit α,ω -Dien (4) in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt werden und überschüssiges α,ω -Dien (4) destillativ entfernt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung im α,ω -Dien (4) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymer 2,0 bis 20 beträgt, und gegebenenfalls in einem dritten Schritt die so erhaltenen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere mit Organopolysiloxan (5) equilibriert werden.

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft Alkenylgruppen aufweisende siloxancopolymere sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Weiterhin betrifft die Erfindung vernetzbare Zusammensetzungen, die Alkenylgruppen aufweisendes Siloxancopolymer, Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisendes Organopolysiloxan und Katalysator enthalten, sowie die Verwendung der Zusammensetzungen zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen.

10 Aus US-A 4,609,574 (ausgegeben 2. September 1986, J. R. Keryk et al., Dow Corning Corporation) sind vernetzbare Zusammensetzungen zur Herstellung von Klebstoff abweisenden Überzügen bekannt, die Organopolysiloxan mit höheren Alkenylgruppen, wie Si-gebundenen 5-Hexenylgruppen, enthalten. Die höhere Alkenylgruppen enthaltenden Organopolysiloxane werden dabei üblicherweise in einem mehrstufigen Verfahren aus den entsprechenden Silanen durch Umsetzung von α,ω -Dien in großem Überschuss mit Silan mit Si-gebundem Wasserstoffatom und anschließender Hydrolyse dieser Silane und Equilibrierung dieser Silane mit Organopolysiloxanen gewonnen.

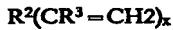
15 In US-A 5,241,034 sind Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere beschrieben, die durch Umsetzung von einer organischen Verbindung mit zwei, drei oder vier endständigen aliphatischen Doppelbindungen mit Organopolysiloxan mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen in Gegenwart eines Hydrosilyierungskatalysators hergestellt werden. Es werden dabei Copolymeren erhalten, worin die Organopolysiloxanblöcke über Kohlenwasserstoffbrücken verbunden sind.

20 In EP-A 546 716 ist ein Verfahren zur Herstellung von Organosiliciumverbindungen mit höheren Alkenylgruppen, wie Sigegebundenen 5-Hexenylgruppen, beschrieben, wobei α,ω -Dien mit Silan mit einem Si-gebundenen Wasserstoffatom in Gegenwart eines Platinkatalysators mit Aminbestandteilen umgesetzt wird. Die so erhaltenen Produkte weisen einen geringen Gehalt an Isomeren auf, die von der Umlagerung der Doppelbindung von der endständigen Position in die innere Position stammen. Bei der Verwendung der so erhaltenen Polymere mit höheren Alkenylgruppen in vernetzbaren Zusammensetzungen, beispielsweise zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen, hat der Katalysator aber den Nachteil, daß er die Aushärtung beeinträchtigt.

25 Alkenylgruppen aufweisende Organosiliziumverbindungen reagieren in einer durch Platin oder Platinverbindungen katalysierten Hydrosilyierungsreaktion nur dann ausreichend schnell, wenn sich die Doppelbindung der Alkenylgruppe in endständiger Position befindet (J. Ojima in S. Patai, Z. Rappoport (ed.): The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Wiley & Sons, New York 1989, pp. 1479–1526). Während der Synthese von Alkenylgruppen aufweisenden Organosiliziumverbindungen entstehen jedoch durch Isomerisierungsreaktionen wechselnde Mengen von Alkenyl-Si-Gruppierungen mit inneren Doppelbindungen, die praktisch unreaktiv sind ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{R}^1-\text{Si}=\rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^1-\text{Si}=\right)$.

30 Es bestand daher die Aufgabe, Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere bereitzustellen, die in einem einfachen Verfahren hergestellt werden können, die eine möglichst geringe Doppelbindungsomerisierung aufweisen und die mit Si-gebundenen Wasserstoffatome aufweisenden Organopolysiloxanen in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator rasch vernetzen. Es bestand zudem die Aufgabe, Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere bereitzustellen, die mehr als zwei terminale Alkenylgruppen pro Molekül gleicher Reaktivität jeweils am Ende einer Siloxankette aufweisen, und deren Synthese auch ohne die Einequilibrierung von T-Einheiten oder/und Q-Einheiten ausgeführt werden kann. Weiterhin bestand die Aufgabe, vernetzbare Zusammensetzungen bereitzustellen, die zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen geeignet sind. Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

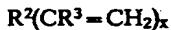
35 Gegenstand der Erfindung sind Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere herstellbar indem in einem ersten Schritt eine mindestens drei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



40 45 50 55 60 65 wobei R^2 einen dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest, R^3 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und $x \geq 3$ oder 4, bedeutet, mit einem Organosiloxan (2) mit endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen und einem Siedepunkt von nicht höher als 250°C bei Normaldruck in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird und überschüssiges Organosiloxan (2) destillativ entfernt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von Si-gebundenem Wasserstoff im Organosiloxan (2) zu aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1) 1,5 bis 20 beträgt, in einem zweiten Schritt die so erhaltenen, Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymere mit α,ω -Dien (4) in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt werden und überschüssiges α,ω -Dien (4) destillativ entfernt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung im α,ω -Dien (4) zu Si-gebundenem Wasserstoff in den siloxancopolymeren 2,0 bis 20 beträgt, und gegebenenfalls in einem dritten Schritt die so erhaltenen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere mit Organopolysiloxan (5), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, verzweigten, gegebenenfalls Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten, equilibriert werden.

65 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Alkenylgruppen aufweisenden

Siloxancopolymere, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Schritt eine mindestens drei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



wobei R^2 einen dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen dreiwertigen oder vierwertigen Silanrest, 5

R^3 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und

x 3 oder 4, bedeutet,

mit einem Organosiloxan (2) mit endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen und einem Siedepunkt von nicht höher als 250°C bei Normaldruck in Gegenwart von der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an 10 aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird und überschüssiges Organosiloxan (2) destillativ entfernt wird,

wobei das eingesetzte Verhältnis von Si-gebundenem Wasserstoff im Organosiloxan (2) zu aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1) 1,5 bis 20 beträgt, in einem zweiten Schritt die so erhaltenen, Si-gebundenen Wasserstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymere mit α,ω -Dien (4) in Gegenwart von 15 die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt werden und überschüssiges α,ω -Dien (4) destillativ entfernt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung im α,ω -Dien (4) zu Si-gebundenem Wasserstoff in den Siloxancopolymeren 2,0 bis 20 beträgt, und gegebenenfalls in einem dritten Schritt die so erhaltenen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere mit Organopolysiloxan (5), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige 20 Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, verzweigten, gegebenenfalls Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten, equilibriert werden.

In den erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren sind die Siloxanblöcke über 25 Kohlenwasserstoffbrücken miteinander verbunden, woraus eine Kohlenwasserstoff-siloxan-Blockstruktur resultiert. Die Struktur von Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren ist in der eingangs zitierten US-A 5,241,034 beschrieben und gehört daher zum Inhalt der Offenbarung der Anmeldung.

Die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden siloxancopolymere besitzen vorzugsweise eine Viskosität von 30 bis 50 000 mPa·s bei 25°C, bevorzugt 50 bis 10000 mPa·s bei 25°C, besonders bevorzugt 100 bis 30 1000 mPa·s bei 25°C.

Das im ersten Verfahrensschritt eingesetzte Organosiloxan (2) hat einen Siedepunkt von vorzugsweise 70°C bis 250°C bei 1000 hPa, bevorzugt 70°C bis 150°C bei 1000 hPa und enthält vorzugsweise mindestens zwei Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül.

Im ersten Verfahrensschritt kann eine Art von Organosiloxanen (2) oder verschiedene Arten von Organosiloxan (2) eingesetzt werden. 35

Als Organosiloxan (2) wird im ersten Verfahrensschritt vorzugsweise solches der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und 40
n 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 6, bevorzugt 0, bedeutet, verwendet.

Im ersten Verfahrensschritt kann eine Art von organischer Verbindung (1) oder verschiedene Arten von 45 organischer Verbindung (1) eingesetzt werden.

Als organische Verbindung (1) wird im ersten Verfahrensschritt bevorzugt solches eingesetzt, bei der R^2 ein dreiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest und x einen Wert von 3 bedeutet.

Als α,ω -Dien (4) wird im zweiten Verfahrensschritt vorzugsweise solches der allgemeinen Formel



wobei R^1 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest, bevorzugt einen Alkylenrest, mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet oder einen zweiwertigen silan- oder Siloxanrest, vorzugsweise mit 2 bis 10 Si-Einheiten, und 55

R^3 die oben dafür angegebene Bedeutung hat, verwendet.

Es kann im zweiten Verfahrensschritt eine Art von α,ω -Dien (4) oder verschiedene Arten von α,ω -Dien (4) eingesetzt werden.

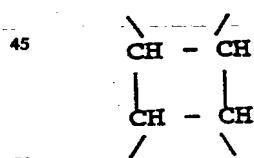
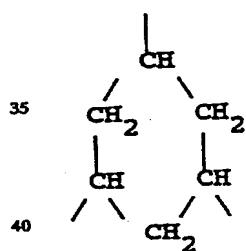
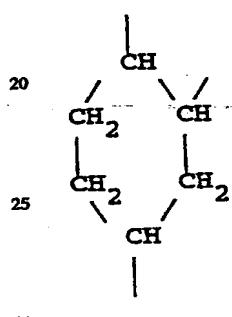
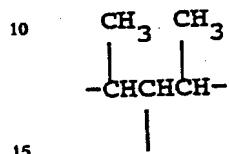
Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butylrest. Bevorzugt ist der Methylrest.

Beispiele für halogenierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest.

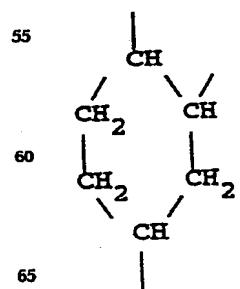
Beispiele für Alkylreste R^3 sind der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl, tert -Pentylrest und Hexylreste, wie der n-Hexylrest. Bevorzugt ist R^3 , ein Wasserstoffatom. 60

Beispiele für organische Verbindung (1), mit denen die erfindungsgemäßen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere herstellbar sind, sind 65
1,2,4-Trivinylcyclohexan.

1,3,5-Trivinylcyclohexan,
 3,5-Dimethyl-4-vinyl-1,6-heptadien,
 1,2,3,4-Tetravinylcyclobutan,
 Methyltrivinylsilan,
 5 Tetrvinylsilan,
 wobei 1,2,4-Trivinylcyclohexan bevorzugt ist.
 Beispiele für den Rest R2 sind daher solche der Formel



wobei der Rest der Formel



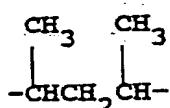
bevorzugt ist.

Beispiele für α,ω -Dien (4), mit denen die erfindungsgemäßen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere herstellbar sind, sind

1,5-Hexadien,
1,7-Octadien,
1,9-Decadien,
1,11-Dodecadien,
1,13-Tetradecadien,
3,5-Dimethyl-1,6-heptadien,
1,4-Divinylbenzol,
Divinyldimethylsilan,
1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan,
wobei 1,5-Hexadien bevorzugt ist.

Beispiele für den Rest R¹ sind daher solche der Formel

—(CH₂)₂—
—(CH₂)₄—
—(CH₂)₆—
—(CH₂)₈—
—(CH₂)₁₀—



und

—C₆H₄—,

wobei der Rest der Formel

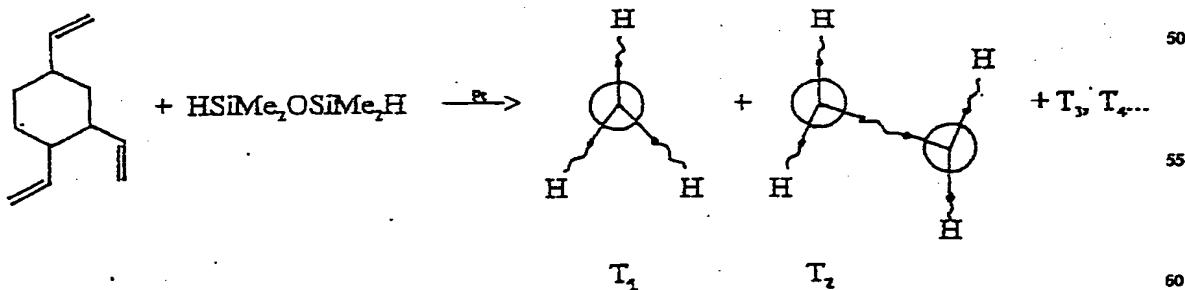
—(CH₂)₂—

bevorzugt ist.

Organosiloxan (2) wird im ersten Verfahrensschritt in solchen Mengen eingesetzt, daß das Verhältnis von Si-gebundenem Wasserstoff in Organosiloxan (2) zu aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1) bevorzugt 2,0 bis 10,0, besonders bevorzugt 2,5 bis 5,0 beträgt.

Da Organosiloxan (2) im Überschuß eingesetzt wird, reagieren daher in dem ersten Verfahrensschritt alle aliphatischen Doppelbindungen in der organischen Verbindung (1) ab, und es werden Siloxancopolymere erhalten, die Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisen. Durch die anschließende destillative Entfernung des überschüssigen Organosiloxans (2) ist gewährleistet, daß in dem anschließenden zweiten Verfahrensschritt das α,ω -Dien (4) nicht mit dem überschüssigen Organosiloxan (2) reagiert, sondern mit den Si-gebundenen Wasserstoffatomen der im ersten Schritt erhaltenen Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymere.

Der erste Verfahrensschritt, die Umsetzung von organischer Verbindung (1), wie 1,2,4 Trivinylcyclohexan, mit Organosiloxan (2), wie 1,3-Dihydrogen-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, im Überschuß in Gegenwart von Katalysator (3) kann durch folgendes Reaktionsschema (1) dargestellt werden:



Die erhaltene Siloxancopolymermischung enthält dabei einen Anteil von vorzugsweise über 50% von individuellen Verbindungen T₁ und T₂, der Rest sind höher verzweigte Polymere T₃, T₄ etc.

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernde Katalysatoren (3) können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren (3) handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der

Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxyd oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z. B. PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Cyclohexanon, Platin-Vinylsiloxankomplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxankomplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethylendipyrindinplatindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethylsulfoxidylethylplatin-(II)-dichlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-Platindichlorid, Gamma-picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid.

Der Katalysator (3) wird im ersten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 100 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 2 bis 10 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht von organische Verbindung (1) und Organosiloxan (2) verwendet.

Der erste Verfahrensschritt wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird der erste Verfahrensschritt vorzugsweise bei einer Temperatur von 50°C bis 150°C, bevorzugt 80°C bis 120°C, besonders bevorzugt 60°C bis 100°C durchgeführt.

Da die mindestens drei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1), z. B. 1,2,4-Tri-vinylcyclohexan, bei höheren Temperaturen zur Polymerisation neigt, können bei dem ersten Verfahrensschritt Radikalinhbitoren, wie 4-Methoxyphenol, 2,6-Bis(tert.butyl)-4-methylphenol, Phenothiazin, Hydrochinon oder Brenzcatechin mitverwendet werden. Die Radikalinhbitoren werden dabei vorzugsweise in Mengen von 10 bis 500 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht an organischer Verbindung (1) und Organosiloxan (2), eingesetzt.

In dem ersten wie auch im zweiten Verfahrensschritt können inerte, organische Lösungsmittel mitverwendet werden, obwohl die Mitverwendung von inerten, organischen Lösungsmitteln nicht bevorzugt ist. Beispiele für inerte, organische Lösungsmittel sind Toluol, Xylol, Octanisomere, Butylacetat, 1,2-Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Cyclohexan.

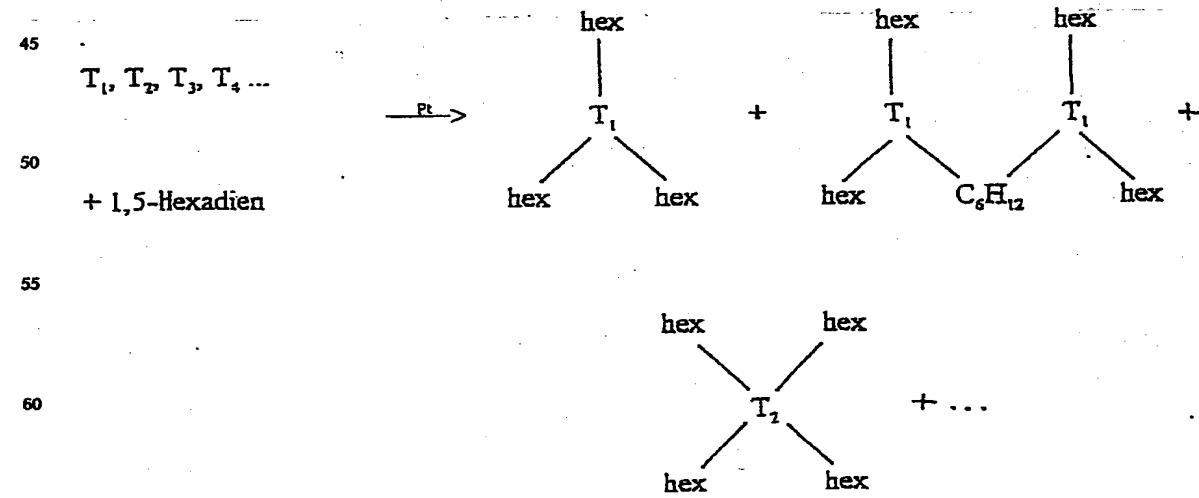
Die gegebenenfalls mitverwendeten inerten organischen Lösungsmittel werden nach dem ersten bzw. zweiten Verfahrensschritt destillativ entfernt.

α,ω -Dien (4) wird in dem zweiten Verfahrensschritt in solchen Mengen eingesetzt, daß das Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung in α,ω -Dien (4) zu Si-gebundenem Wasserstoff in dem im ersten Schritt erhaltenen Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymer bevorzugt 4,0 bis 8,0, besonders bevorzugt 6,0 bis 8,0 beträgt.

Da α,ω -Dien (4) im Überschuß eingesetzt wird, reagieren daher in dem zweiten Verfahrensschritt alle Si-gebundenen Wasserstoffatome von den im ersten Verfahrensschritt erhaltenen Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymeren ab und es werden Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere erhalten.

Durch die anschließende destillative Entfernung des überschüssigen α,ω -Dien (4) ist gewährleistet, daß die aliphatischen Doppelbindungen ausschließlich in dem im zweiten schritt erhaltenen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymer enthalten sind.

Der zweite Verfahrensschritt, die Umsetzung der im ersten Verfahrensschritt erhaltenen Siloxancopolymer-mischung gemäß Reaktionsschema (1) mit α,ω -Dien (4), wie 1,5-Hexadien, im Überschuß in Gegenwart von Katalysator (3) kann durch folgendes Reaktionsschema (2) dargestellt werden:



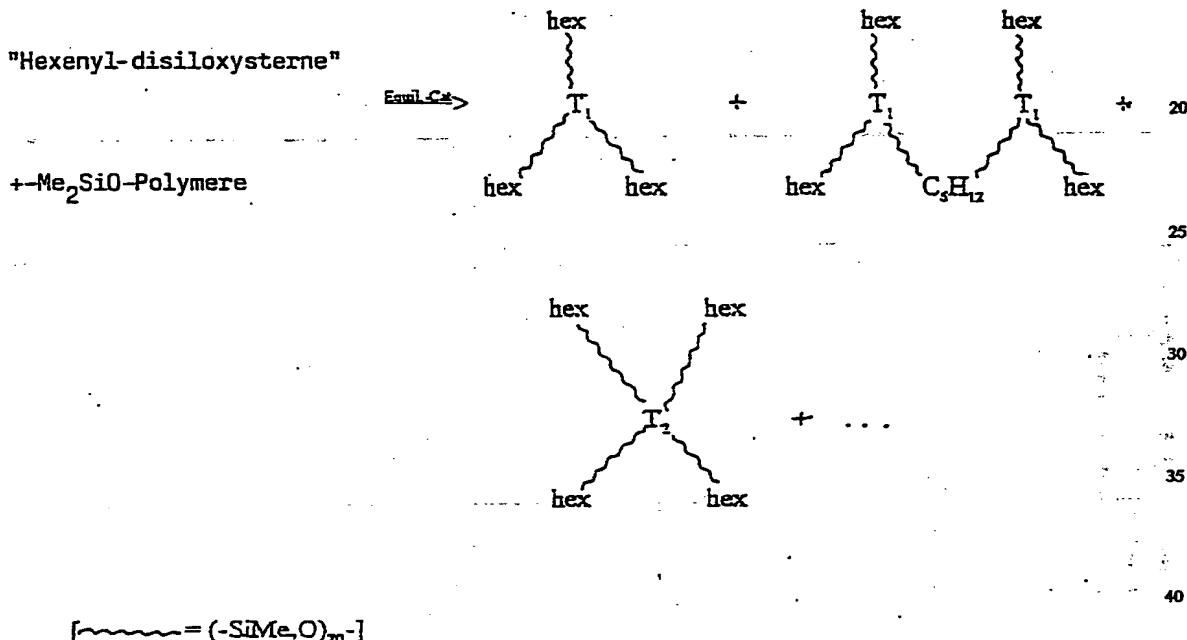
Auch im zweiten Verfahrensschritt werden noch weitere, höher verzweigte Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymeren erhalten.

Der Katalysator (3) wird im zweiten Verfahrensschritt vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 100 Gew.-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), bevorzugt in Mengen von 2 bis 10 Gew.-ppm, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht von α,ω -Dien (4) und die im ersten Verfahrensschritt erhaltenen Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymeren, verwendet.

Der zweite Verfahrensschritt wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt, es kann aber auch bei höheren oder niedrigeren Drücken durchgeführt werden. Ferner wird der zweite Verfahrensschritt vorzugsweise bei einer Temperatur von 50°C bis 150°C, bevorzugt 60°C bis 120°C, durchgeführt.

Bevorzugt werden die im zweiten Verfahrensschritt erhaltenen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren in dem dritten Verfahrensschritt mit Organopolysiloxanen (5) equilibriert.

Der dritte Verfahrensschritt, die Equilibrierung, kann durch folgendes Reaktionsschema (3) dargestellt werden:



Durch die Equilibrierung kann die Länge der Siloxanketten in den Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren vergrößert werden.

Auch im dritten Verfahrensschritt werden höher verzweigte siloxancopolymeren erhalten. Bei der Equilibrierung ist die Bildung von Cyclen ohne funktionelle Gruppen, die dem Fachmann bekannt ist und die in Mengen von 8 bis 15 Gew.-% vorliegen, unvermeidbar, aber nicht störend. Falls gewünscht, können deren flüchtige Anteile (Cyclen mit 3-9 Si-Atomen) durch Vakuum und höhere Temperaturen aus dem Produktgemisch entfernt werden. Ebenso wie die Cyclen können bei der Equilibrierung andere nicht erwünschte aber nicht störende Nebenprodukte in kleinen Mengen erhalten werden.

Als Organopolysiloxane (5) werden vorzugsweise solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und r 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500, bevorzugt 10 bis 300, ist, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und s eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500, bevorzugt 10 bis 300, ist, verzweigten, gegebenenfalls Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen aus Einheiten der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, cyclischen Organopolysiloxanen der Formel

$(R_2SiO)_t$

5 wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und t eine ganze Zahl von 3 bis 12 ist, und Mischpolymerisationen aus Einheiten der Formel
 R_2SiO und $RSiO_{3/2}$.

wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, eingesetzt.

10 Bevorzugte Organopolysiloxane (5) sind die der Formeln $R_3SiO(SiR_2O)_xSiR_3$, $HO(SiR_2O)_xH$ und $(R_2SiO)_t$, wobei diejenigen der Formel $R_3SiO(SiR_2O)_xSiR_3$ besonders bevorzugt sind.

Das Mengenverhältnis der bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung eingesetzten Organopolysiloxane (5) und Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren wird lediglich durch den gewünschten Anteil der Alkenylgruppen in den bei der gegebenenfalls durchgeführten Equilibrierung erzeugten Siloxancopolymeren und durch die gewünschte mittlere Kettenlänge bestimmt.

15 Bei dem gegebenenfalls durchgeführten Equilibrieren werden vorzugsweise basische oder saure Katalysatoren, welche die Equilibrierung fördern, eingesetzt. Beispiele für solche Katalysatoren sind Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Trimethylbenzylammoniumhydroxid und Tetramethylammoniumhydroxid. Bevorzugt sind Alkalihydroxide. Alkalihydroxide werden vorzugsweise in Mengen von 50 bis 10 000 Gew.-ppm (= Teile je Million), insbesondere 500 bis 2 000 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren und eingesetzten Organopolysiloxane (5), verwendet.

20 Beispiele für saure Katalysatoren sind Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansäure, Phosphornitridchloride und unter den Reaktionsbedingungen feste, saure Katalysatoren, wie säureaktivierte Bleicherde, saure Zeolithe, sulfonierte Kohle und sulfonierte Styrol-Divinylbenzol-Mischpolymerisat. Bevorzugt sind Phosphornitridchloride. Phosphornitridchloride werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 1000 Gew.-ppm (= Teile je Million), insbesondere 50 bis 200 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Organosiliciumverbindungen, verwendet.

25 Die gegebenenfalls durchgeführte Equilibrierung wird vorzugsweise bei 100°C bis 150°C und beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.) durchgeführt. Falls erwünscht, können aber auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden. Das Equilibrieren wird vorzugsweise in 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweils eingesetzten Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren und eingesetzten Organopolysiloxane (5), in mit Wasser nichtmischbarem Lösungsmittel, wie Toluol, durchgeführt. Vor dem Aufarbeiten des bei dem Equilibrieren erhaltenen Gemisches kann der Katalysator unwirksam gemacht werden.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann absatzweise, halbkontinuierlich oder vollkontinuierlich durchgeführt werden.

35 Alternativ zur beschriebenen Abfolge der Verfahrensschritte zur Herstellung von Alkenylgruppen aufweisenden Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymeren kann, falls gewünscht, eine Erhöhung des durchschnittlichen Molekulargewichts bzw. eine Kettenverlängerung der im 1. Verfahrensschritt erhaltenen Aktivwasserstoff enthaltenen Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymeren durch Equilibrierung auch direkt daran im Anschluß in einem 2. Verfahrensschritt erfolgen. Es werden hierfür die selben Organopolysiloxane (5) eingesetzt und unter den dort beschriebenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Bevorzugte Organopolysiloxane (5) sind die der Formeln $R_3SiO(SiR_2O)_xSiR_3$, $HO(SiR_2O)_xH$ und $(R_2SiO)_t$, wobei diejenigen der Formel $R_3SiO(SiR_2O)_xSiR_3$ besonders bevorzugt sind und R dieselbe Bedeutung wie oben hat.

40 Bei dieser alternativen Abfolge der Verfahrensschritte werden dann in einem 3. Verfahrensschritt die durch Equilibrierung erhaltenen Aktivwasserstoff aufweisenden Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymeren mit α,ω -Dien (4) umgesetzt, wobei dieses bevorzugt in Mengen eingesetzt wird, das das Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung in (4) zu Si-gebundenem Wasserstoff in zuvor erhaltenem Copolymer 4,0–8,0, besonders bevorzugt 6,0–8,0 beträgt.

45 Bei dieser alternativen Abfolge der Verfahrensschritte sind somit lediglich die eingangs beschriebenen Schritte in ihrer Reihenfolge vertauscht, so daß Verfahrensschritt 3 vor dem Verfahrensschritt 2 ausgeführt wird.

50 Die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren können wie die Si-gebundene Vinylgruppen aufweisenden Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoff aufweisenden Organopolysiloxanen in Gegenwart von Hydrosilyierungskatalysatoren vernetzt werden. Weiterhin können die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren auch mit Mercaptogruppen aufweisenden organischen Polymeren vernetzt werden.

55 Die erfindungsgemäßen, Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren werden vorzugsweise in vernetzbaren Zusammensetzungen, die

60 a) Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymeren,
 b) Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisende Organopolysiloxane und
 c) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysatoren

65 enthalten, verwendet.

Die die erfindungsgemäßen Siloxancopolymeren enthaltenden vernetzbaren Zusammensetzungen werden vorzugsweise zur Herstellung von klebrigen Stoffen abweisenden Überzügen, z. B. zur Herstellung von Trennpa-

pieren, verwendet.

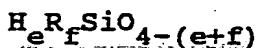
Die Herstellung der mit dem Trennpapier verbundenen Selbstklebematerialien erfolgt nach dem off-line Verfahren oder dem in-line Verfahren. Beim off-line Verfahren wird die Siliconzusammensetzung auf das Papier aufgetragen und vernetzt, dann, in einer darauffolgenden Stufe, gewöhnlich nach dem Aufwickeln des Trennpapiers auf eine Rolle und nach dem Lagern der Rolle, wird ein Klebstofffilm, der beispielsweise auf einem Etikettenfacepapier aufliegt, auf das beschichtete Papier aufgetragen und der Verbund wird dann zusammengepreßt. Beim in-line Verfahren wird die Siliconzusammensetzung auf das Papier aufgetragen und vernetzt, der Siliconüberzug wird mit dem Klebstoff beschichtet, das Etikettenfacepapier wird dann auf den Klebstoff aufgetragen und der Verbund schließlich zusammengepreßt. 5

Bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann eine Art von siloxancopolymer (A) oder verschiedene Arten von Siloxancopolymer (A) eingesetzt werden. 10

Als Bestandteil (B) können auch bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die gleichen Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Organopolysiloxane verwendet werden, die bei allen bisher bekannten Zusammensetzungen aus Vinylgruppen aufweisendem Organopolysiloxan, Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisendem Organopolysiloxan und die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung 15 förderndem Katalysator eingesetzt werden konnten.

Vorzugsweise enthalten die Organopolysiloxane (B) mindestens 3 Si-gebundene Wasserstoffatome.

Als Bestandteil (B) werden vorzugsweise Organopolysiloxane aus Einheiten der Formel



2

wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

e 0 oder 1,

f 0, 1, 2 oder 3 und die Summe e + f nicht größer als 3 ist,
bevorzugt solche der Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

g 0 oder 1

k 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 und

l 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100 ist, verwendet.

Beispiele für Organopolysiloxane (B) sind insbesondere Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Diphenylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogen-siloxan-, Phenylmethylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-, Diphenylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten sowie Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Trimethylsiloxan-, Phenylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und/oder Phenylmethylsiloxaneinheiten. 35

Verfahren zum Herstellen von Organopolysiloxanen (B), auch von solchen Organopolysiloxanen (B) der bevorzugten Art, sind allgemein bekannt.

Organopolysiloxan (B) wird vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 6, bevorzugt 1 bis 3, besonders bevorzugt 1,5 bis 2,5 Grammatom Si-gebundenen Wasserstoffs je Mol Alkenylgruppe $-\text{CR}^3=\text{CH}_2$ in den Alkenylgruppen 50 aufweisenden Siloxancopolymeren (A) eingesetzt.

Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (C) können auch bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die gleichen Katalysatoren verwendet werden, die auch bei den bisher bekannten Zusammensetzungen zum Vernetzen von aliphatische Doppelbindungen enthaltenden Organopolysiloxanen mit Verbindungen, die Si-gebundenen Wasserstoff enthalten, zur Förderung 55 der Vernetzung eingesetzt werden konnten. Als Bestandteil (C) werden vorzugsweise die oben genannten Katalysatoren (3) verwendet.

Katalysator (C) wird vorzugsweise in Mengen von 5 bis 500 Gewichts-ppm (Gewichtsteilen je Million Gewichtsteilen), insbesondere 10 bis 200 Gewichts-ppm, jeweils berechnet als elementares Platinmetall und bezogen auf das Gesamtgewicht des Siloxancopolymers (A) und Organopolysiloxans (B) eingesetzt. 60

Beispiele für weitere Bestandteile, die bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mitverwendet werden können, sind die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung bei Raumtemperatur verzögernde Mittel, sogenannte Inhibitoren (D), Mittel zur Einstellung der Trennkraft, Lösungsmittel, Haftvermittler und Pigmente.

Als Inhibitoren (D) können auch bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen alle Inhibitoren verwendet werden, die auch bisher für den gleichen Zweck verwendet werden konnten. Beispiele für Inhibitoren sind 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan, Benzotriazol, Dialkylformamide, Alkylthioharnstoffe, Methylmethyleketoxim, organische oder siliciumorganische Verbindungen mit einem Siedepunkt von mindestens 25°C bei 65

1012 mbar (abs.) und mindestens einer aliphatischen Dreifachbindung gemäß US-A 3,445,420, wie 1-Ethinylclohexan-1-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, 3,7-Dimethyl-oct-1-in-6-en-3-ol Inhibitoren gemäß US-A 2,476,166, wie eine Mischung aus Diallylmaleinat und Vinylacetat, und Inhibitoren gemäß US 4,504,645, wie Maleinsäuremonoester.

5 Vorzugsweise wird der Inhibitor (D) in Mengen von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der siloxancopolymeren (A) und Organopolysiloxane (B), eingesetzt.

Beispiele für Mittel zur Einstellung der Trennkraft der mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen hergestellten klebrigen Stoffe abweisenden Überzüge sind Siliconharze aus Einheiten der Formel

10 $R^4(CH_3)_2SiO_{1/2}$ und SiO_2 ,

sogenannte MQ-Harze, wobei R^4 ein Wasserstoffatom, ein Methylrest, ein Vinylrest oder ein Rest A, der in der eingangs zitierten US-A 5,241,034 beschrieben ist und daher zum Inhalt der Offenbarung der Anmeldung gehört, ist, und die Einheiten der Formel $R^4(CH_3)_2SiO_{1/2}$ gleich oder verschieden sein können. Das Verhältnis von 15 Einheiten der Formel $R^4(CH_3)_2SiO_{1/2}$ zu Einheiten der Formel SiO_2 beträgt vorzugsweise 0,6 bis 2. Die Siliconharze werden vorzugsweise in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Siloxancopolymeren (A) und Organopolysiloxane (B), eingesetzt.

Die bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen gegebenenfalls mitverwendeten Lösungsmittel können 20 die gleichen Lösungsmittel sein, die bei den bisher bekannten Zusammensetzungen aus Si-gebundene Vinylgruppen ausweisenden Organopolysiloxanen, Si-gebundenen Wasserstoff aufweisenden Organopolysiloxanen und 25 die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator verwendet werden konnten. Beispiele für solche Lösungsmittel sind Benzine, z. B. Alkangemische mit einem siedebereich von 80°C bis 110°C bei 1012 mbar (abs.), n-Heptan, Benzol, Toluol und Xylole, halogenierte Alkane mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Methylchlorid, Trichlorethylen und Perchlorethylen, Ether, wie Di-n-butylether, 30 Ester, wie Ethylacetat, und Ketone, wie Methylethylketon und Cyclohexanon.

Werden organische Lösungsmittel mitverwendet, so werden sie zweckmäßig in Mengen von 10 bis 35 95 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymeren (A), eingesetzt.

Die Reihenfolge beim Vermischen der Bestandteile (A), (B), (C) und gegebenenfalls (D) ist zwar nicht entscheidend, für die Praxis hat es sich jedoch bewährt, den Bestandteil (C), also den Katalysator, dem Gemisch der 40 anderen Bestandteile zuletzt zuzusetzen.

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt vorzugsweise bei 50°C bis 150°C. Ein Vorteil bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ist, daß eine rasche Vernetzung schon bei niedrigen Temperaturen erzielt wird. Als Energiequellen für die Vernetzung durch Erwärmen werden vorzugsweise Öfen, z. B. Umlufttrockenschränke, Heizkanäle, beheizte Walzen, beheizte Platten oder Wärmestrahlen des Infrarotbereiches verwendet.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außer durch Erwärmen auch durch Bestrahlen mit Ultravioletlicht oder durch Bestrahlen mit UV- und IR-Licht vernetzt werden. Als Ultravioletlicht wird üblicherweise solches mit einer Wellenlänge von 253,7 nm verwendet. Im Handel gibt es eine Vielzahl von Lampen, die Ultravioletlicht mit einer Wellenlänge von 200 bis 400 nm aussenden, und die Ultravioletlicht mit einer 45 Wellenlänge von 253,7 nm bevorzugt emittieren.

Das Auftragen von den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf die klebrige Stoffe abweisend zu machenden Oberflächen kann in beliebiger, für die Herstellung von Überzügen aus flüssigen Stoffen geeigneter und 45 vielfach bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Tauchen, Streichen, Gießen, sprühen, Aufwalzen, Drucken, z. B. mittels einer Offsetgravur-Überzugsvorrichtung, Messer- oder Rake-Beschichtung oder mittels einer Luftbürste.

Bei den klebrigen Stoffen abweisend zu machenden Oberflächen, die im Rahmen der Erfindung behandelt werden können, kann es sich um Oberflächen beliebiger bei Raumtemperatur und 1012 mbar (abs.) fester Stoffe handeln. Beispiele für derartige Oberflächen sind diejenigen von Papier, Holz, Kork und Kunststofffolien, z. B. Polyethylenfolien oder Polypropylenfolien, gewebtem und ungewebtem Tuch aus natürlichen oder synthetischen Fasern oder Glasfasern, keramischen Gegenständen, Glas, Metallen, mit Polyethylen beschichtetem Papier und von Pappeln, einschließlich solcher aus Asbest. Bei dem vorstehend erwähnten Polyethylen kann es sich jeweils um Hoch-, Mittel- oder Niederdruck-Polyethylen handeln. Bei Papier kann es sich um minderwertige Papiersorten, wie saugfähige Papiere, einschließlich rohem, d. h. nicht mit Chemikalien und/oder polymeren Naturstoffen vorbehandeltes Kraftpapier mit einem Gewicht von 60 bis 150 g/m², ungeleimte Papiere, Papiere, 50 Papiere mit niedrigem Mahlgrad, holzhaltige Papiere, nicht satinierte oder nicht kalandrierte Papiere, Papiere, die durch die Verwendung eines Trockenglätzzyinders bei ihrer Herstellung ohne weitere aufwendige Maßnahmen auf einer Seite glatt sind und deshalb als "einseitig maschinenglatte Papiere" bezeichnet werden, unbeschichtete Papiere oder aus Papierabfällen hergestellte Papiere, also um sogenannte Abfallpapiere, handeln. Bei dem erfindungsgemäß zu behandelnden Papier kann es sich aber auch selbstverständlich um hochwertige Papiersorten, wie saugarme Papiere, geleimte Papiere, Papiere mit hohem Mahlgrad, holzfreie Papiere, kalandrierte oder 55 satinierte Papiere, Pergaminpapiere, pergamentisierte Papiere oder vorbeschichtete Papiere, handeln. Auch die Pappeln können hoch- oder minderwertig sein.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich beispielsweise zum Herstellen von Trenn-, Abdeck- und Mitläuferpapieren, einschließlich Mitläuferpapieren, die bei der Herstellung von z. B. Gieß- oder Dekorfolien oder von Schaumstoffen, einschließlich solcher aus Polyurethan, eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich weiterhin beispielsweise zur Herstellung von Trenn-, Abdeck-, und Mitläuferpappeln, -folien, und -tüchern, für die Ausrüstung der Rückseiten von selbstklebenden Bändern oder selbstklebenden Folien oder der beschrifteten Seiten von selbstklebenden Etiketten. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzung

setzungen eignen sich auch für die Ausrüstung von Verpackungsmaterial, wie solchem aus Papier, Pappschachteln, Metallfolien und Fässern, z. B. Pappe, Kunststoff, Holz oder Eisen, das bzw. die für Lagerung und/oder Transport von klebrigen Gütern, wie Klebstoffen, klebrigen Lebensmitteln, z. B. Kuchen, Honig, Bonbons und Fleisch, Bitumen, Asphalt, gefetteten Materialien und Rohgummi, bestimmt ist bzw. sind. Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der erfundungsgemäßen Zusammensetzungen ist die Ausrüstung von Trägern zum Übertragen von Haftklebeschichten beim sogenannten "Transfer-Verfahren".

Die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen eignen sich zur Herstellung der mit dem Trennpapier verbundenen Selbstklebematerialien sowohl nach dem off-line Verfahren als auch nach dem in-line Verfahren.

Beispiel 1

10

1,2,4-Trivinylcyclohexan wird mit 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan unter Verwendung von Karstedt-Katalysator, der im folgenden dem Katalysator entspricht, wie er nach US 3,775,452, ausgegeben am 27. November 1973, Bruce D. Karstedt, General Electric Company hergestellt wird, (entsprechend 3 ppm Pt auf Ansatz) mit in den in der Tabelle angegebenen Mengen umgesetzt. Das Siloxan wird in allen Fällen vorgelegt, das Trien bei RT oder erhöhte Temperatur zudosiert. Eine Nachreaktion bei ca. 80°C gewährleistet einen Umsatz von eingesetzter C=C-Doppelbindung von mehr als 99% (¹H-NMR).

Im Überschuß noch vorhandenes Disiloxan wird im Vakuum bei 100°C entfernt. Es werden jeweils die theoretisch zu erwartenden Mengen an SiH-funktionellen Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymer erhalten.

20

Trien	Siloxan	Copolymer	Viskosität	SiH-Equivalent	Siloxangehalt
162 g	402 g	1a	111 mm ² /s	248/ g/val	67 %
162 g	503 g	1b	60 mm ² /s	227 g/val	68 %
162 g	704 g	1c	38 mm ² /s	221 g/val	69 %
162 g	905 g	1d	31 mm ² /s	212 g/val	70 %

Entsprechend dem ¹H-NMR-Spektrum beträgt der restliche Anteil an >C=CH₂ bezogen auf Einsatzmenge weniger als 0,5 Mol%. Isomerisierungsprodukte infolge einer Umlagerung von Doppelbindungen sind nicht nachzuweisen.

35

Beispiel 2

35

221 g des SiH-funktionellen Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymers 1c werden mit den in der Tabelle angegebenen Menge 1,5-Hexadien und Zumischung von Karstedt-Katalysator (entsprechend 4 ppm Pt auf Ansatz) umgesetzt. Hexadien wird mit Katalysator vorgelegt und auf ca. 50°C erwärmt. Durch Zudosieren des Copolymers erreicht der Ansatz Siedetemperatur. Unter Rückfluß wird dann innerhalb ca. 30—40 Minuten der Rest des Copolymers zudosiert, und der Ansatz bei ca. 70°C weitere 2 h ausreagiert.

40

Hexadienmenge	Copolymer	Viskosität	Jodzahl	>C=CH ₂ /SiCH ₃	C=C-Isomerisierung
205 g	2a	157 mm ² /s	69,5	0,35	1,9 Mol-%
237 g	2b	105 mm ² /s	75,2	0,37	1,7 Mol-%
360 g	2c	70 mm ² /s	82,4	0,38	1,4 Mol-%

45

50

Restliches Hexadien wird abdestilliert; das Produkt bei 110°C und 3 hPas ausgeheizt.

55

Beispiel 3

119 g des ω -ungesättigten Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymers 2b (52% siloxangehalt) werden mit 952 g, α, ω -Dihydroxy-polydimethylsiloxan der Viskosität 20.000 mm²/s und 100 ppm PNCl₂ (auf Ansatz) 5 Stunden auf 140°C erhitzt, mit 11 g MgO versetzt und nach 24 h filtriert. Nach Entfernung flüchtiger Bestandteile bei 125°C und 3 hPas erhält man 1000 g eines klaren ω -ungesättigten Kohlenwasserstoffsiloxancopolymers (3a) mit 420 mm²/s Viskosität und einer Jodzahl von 8,9. Laut ¹H-NMR-Spektrum beträgt der Anteil der C=C-Isomerisierung wie im Vorprodukt 2b 1,7 Mol-%. Alle C=C-Doppelbindungen befinden sich ausschließlich an den Enden von Siloxanketten.

60

65

Vergleichsbeispiel

Ein zu Copolymer 3a ähnliches Copolymer wird alternativ unter Verzicht auf die Verwendung von einer

mindestens drei endständige aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) aus einem H-Siloxanequilibrat und 1,5-Hexadien hergestellt.

Als Siliconkomponente verwendet man ein Polymer aus Hydrogendifdimethylsiloxy-, Hydrogenmethylsiloxy- und Dimethylsiloxyeinheiten mit 0,056% Aktivwasserstoff und einer Viskosität von 102 mm²/s. Um eine Viskosität von 400 mm²/s zu erreichen, wird dieses Vorprodukt mit 7,3% seines Gewichts an 1,5-Hexadien unter 5 Pt-Katalyse bei 80°C/N₂ umgesetzt. Nach Verbrauch aller SiH-Gruppen und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile (120°C/3 hPas/1h) erhält man ein klares Öl mit einer Jodzahl von 9,1. Die ¹H-NMR-Analytik zeigt nun, daß das ω -ungesättigte Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymer mit 4,3 Mol-% einen 2,5 fach so hohen unerwünschten, da nicht mehr reaktiven, Isomeranteil der C=C-Doppelbindungen (C—C=C—C) enthält. Mit 10 ¹³C-NMR/²⁹Si-NMR-Analytik läßt sich zeigen, daß sich nur ca. 60 Mol-% aller 5-Hexenylgruppen an den Enden von Siloxanketten, also den Orten geringster sterischer Hinderung bzw. höchster Reaktivität befinden, wogegen 15 beim erfundungsgemäßen Produkt 3a alle 5-Hexenylgruppen an diesen günstigsten Positionen sitzen. Rund 40 Mol-% sind seitenständig angeordnet.

	erfindungsgemäß (Beispiel 3)	nicht erfindungsgemäß (Vergleich)
unerwünschte Doppelbindungen	1,7 Mol-%	4,3 Mol-%
Hexenyl-SiMe ₂ O Gesamthexenyl	100 Mol-%	ca. 60 Mol-%

Bei sonst gleichen Daten in Viskosität und Jodzahl (Doppelbindungsichte) enthält das erfundungsgemäße Produkt einen erheblich geringeren Anteil an bezüglich Hydrosilylierung un-reaktiven isomerisierten Doppelbindungen und gleichzeitig alle hydrosilyerbaren Alkenylgruppen in maximal gut zugänglicher Position am Ende der Siloxanketten.

Beispiel 4

35 100 g des ω -ungesättigten Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymers (2b) werden mit 800 g eines mit Trimethylsiloxygruppen endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von ca. 240 Einheiten wie in Beispiel 4 equilibriert und aufgearbeitet. Man erhält ein klares Öl mit einer Viskosität von 280 mm²/s und einem relativen Anteil an unreaktiven Isomeren von nur 1,8 Mol-%. Die Jodzahl beträgt 8,3.

Beispiel 5

40 Eine Equilibrierung wie in Beispiel 5 wird mit dem Unterschied ausgeführt, daß nun 800 g eines Siloxans mit durchschnittlicher Kettenlänge von nur 150 Einheiten eingesetzt wird. Man erhält ein Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymer mit 210 mm²/s, 1,7 Mol-% Isomeranteil und einer Jodzahl von 8,6.

Beispiel 6

45 100 g des SiH-funktionellen Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymers 1b werden mit 760 g α,ω -Dihydro-polydimethylsiloxan der Viskosität 20.000 mm²/s und 90 mg PNC₂ 5 Stunden auf 140°C erhitzt, mit 9 g MgO versetzt und nach 24 h filtriert. Flüchtige Bestandteile werden bei 125°C und 3 hPas entfernt. Man erhält ein klares Öl mit 740 mm²/s und einem SiH-Equivalentgewicht von ca. 2000 g/mol (bzw. 0,050% Aktivwasserstoff).

Beispiel 7

55 400 g des nach Beispiel 6 erhaltenen SiH-funktionellen Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymers werden zusammen mit 41 g 1,5-Hexadien und 2 mg Pt in Form des Karstedt-Katalysators (herstellbar nach US-A 3,775,452, ausgegeben am 27. November 1973, Bruce D. Karstedt, General Electric Company) bei 70°C umgesetzt. Nach vollständigem Verbrauch des Aktivwasserstoffs wird überschüssiges Dien im Vakuum entfernt. Man erhält 410 g eines klaren Öls der Viskosität 2200 mm²/s mit einer Jodzahl von 9,2.

Beispiel 8

60 Eine vernetzbare Formulierung wird hergestellt aus 60 g des Alkenylgruppen aufweisenden Copolymers aus Beispiel 4, 130 mg 1-Ethinylcyclohexanol, 2,6 g eines trimethyldiyl-gestoppten Polyhydrogenmethylsiloxans der durchschnittlichen Kettenlänge 40, sowie 6,5 mg Pt in Form des Karstedt-Katalysators (herstellbar nach US-A 3,775,452, ausgegeben am 27. November 1973, Bruce D. Karstedt, General Electric Company) gelöst in 650 mg Polysiloxan. Diese Mischung ist bei 25°C mehrere Tage verarbeitungsfähig. Die Aushärtung erfolgt bei erhöhter Temperatur. Eine ca. 5 µm dicke Beschichtung auf Pergaminpapier (65 g/m²) wird bei 100°C vernetzt.

Nach 15 Sekunden ist die Siliconschicht strichfrei gehärtet und zeigt keinerlei Abrieb im "Rub-off"-Test.

Beispiel 9

Die Formulierung aus Beispiel 8 wird mit denselben Komponenten wiederholt, wobei aber statt 130 mg nur 60 mg 1-Ethinylcyclohexanol verwendet wird. Die Verarbeitungszeit beträgt nun maximal 4 Stunden. Eine 5 µm starke Beschichtung auf Pergaminpapier (65 g/m²) ist nun bei 85°C in nur 10 Sekunden strichfrei und abriebfest ausvulkanisiert. Die Klebkräfte bezüglich einiger Standardkleber werden gemessen und über einen Zeitraum von 8 Wochen beobachtet:

5

10

15

20

<i>Klebeband</i>	<i>Tesa 154</i>	<i>Tesa K 7476</i>	<i>Tesa A 7475</i>	<i>Klebkrafterhaltung</i>
<i>Lagerzeit</i>				
Anfangswert	7,4	8,7	8,5	> 100 %
2 Wochen	7,4	9,7	8,3	> 100 %
6 Wochen	8,1	9,0	7,4	> 100 %
8 Wochen	7,6	8,2	7,4	> 100 %

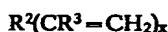
Die Klebkräfte sind somit zeitstabil.

25

Patentansprüche

1. Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere herstellbar indem in einem ersten Schritt eine mindestens drei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel

30



wobei R² einen dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen dreiwertigen oder vierwertigen Silanrest,

35

R³ ein Wasserstoffatom oder einen Alkyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und x 3 oder 4, bedeutet, mit einem Organosiloxan (2) mit endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen und einem Siedepunkt von nicht höher als 250°C bei Normaldruck in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird und überschüssiges Organosiloxan (2) destillativ entfernt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von Si-gebundenem Wasserstoff im Organosiloxan (2) zu aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1) 1,5 bis 20 beträgt, in einem zweiten Schritt die so erhaltenen, Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymere mit α,ω -Dien (4) in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt werden und überschüssiges α,ω -Dien (4) destillativ entfernt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung im α,ω -Dien (4) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymer 2,0 bis 20 beträgt, und gegebenenfalls in einem dritten Schritt die so erhaltenen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere mit Organopolysiloxan (5), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, verzweigten, gegebenenfalls Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten, equilibriert werden.

40

2. Alkenylgruppen aufweisende siloxancopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß als Organosiloxan (2) solches der allgemeinen Formel

45



50

wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und

55

n 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 6, bevorzugt

0, bedeutet,

60

verwendet wird.

3. Alkenylgruppen aufweisende siloxancopolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Verbindung (1) solche verwendet wird, bei der R2 einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest und x den Wert 3 bedeutet.

65

4. Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Verbindung (1) 1,2,4-Trivinylcyclohexan verwendet wird.

5. Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-

zeichnet, daß als α,ω -Dien (4) solches der allgemeinen Formel



5 wobei R^1 einen Alkenylenrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen zweiwertigen Silan- oder Siloxanrest, und

R^3 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, verwendet wird.

6. Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als α,ω -Dien (4) 1,5-Hexadien verwendet wird.

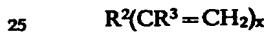
10 7. Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in einem dritten Schritt mit einem Organopolysiloxan (5), bevorzugt einem linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisendem Organopolysiloxan der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und

x 0 oder eine ganze Zahl im Wert von 1 bis 1500, bevorzugt 10 bis 300, bedeutet, equilibriert wird.

20 8. Verfahren zur Herstellung der Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Schritt eine mindestens drei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



wobei R^2 einen dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen dreiwertigen oder vierwertigen Silanrest,

R^3 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und

30 x 3 oder 4, bedeutet, mit einem Organosiloxan (2) mit endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen und einem Siedepunkt von nicht mehr als 250°C bei Normaldruck in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird und überschüssiges Organosiloxan (2) destillativ entfernt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von Si-gebundenem Wasserstoff im Organosiloxan (2) zu aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1) 1,5 bis 20 beträgt, in einem zweiten Schritt die so erhaltenen, Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymere mit α,ω -Dien (4) in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt werden und überschüssiges α,ω -Dien (4) destillativ entfernt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung im α,ω -Dien (4)

40 zu Si-gebundenem Wasserstoff im Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymer 2,0 bis 20 beträgt, und gegebenenfalls in einem dritten Schritt die so erhaltenen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere mit Organopolysiloxan (5), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten, equilibriert werden.

45 9. Vernetzbare Zusammensetzungen enthaltend

A) Alkenylgruppen aufweisende Siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

B) Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisende Organopolysiloxane und

50 C) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung fördernde Katalysatoren.

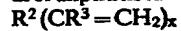
10. Vernetzbare Zusammensetzungen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß

D) Inhibitoren

enthalten sind.

11. Verwendung der Zusammensetzungen nach Anspruch 9 oder 10 zur Herstellung von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen.

12. Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisende Siloxancopolymere herstellbar indem eine mindestens drei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel



60 wobei R^2 einen dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen dreiwertigen oder vierwertigen Silanrest,

R^3 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und

65 x 3 oder 4, bedeutet, mit einem Organosiloxan (2) mit endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen und einem Siedepunkt von nicht höher als 250°C bei Normaldruck in Gegenwart von die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird und überschüssiges Organosiloxan (2) destillativ entfernt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von Si-gebundenem Wasserstoff im Organosiloxan (2) zu aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1)

1,5 bis 20 beträgt.

13. Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisende Siloxancopolymere herstellbar indem in einem ersten Schritt eine mindestens drei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel

$R^2(CR^3=CH_2)_x$

wobei R^2 einen dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen dreiwertigen oder vierwertigen Silanrest,

R^3 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und x 3 oder 4, bedeutet, mit einem Organosiloxan (2) mit endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen und einem Siedepunkt von nicht höher als 250°C bei Normaldruck in Gegenwart von der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird und überschüssiges Organosiloxan (2) destillativ entfernt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von Si-gebundenem Wasserstoff im Organosiloxan (2) zu aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1) 1,5 bis 20 beträgt, und in einem zweiten Schritt die so erhaltenen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere mit Organopolysiloxan (5), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständigen Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständigen Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, verzweigten, gegebenenfalls Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten, equilibriert werden.

14. Verfahren zur Herstellung der Alkenylgruppen aufweisenden siloxancopolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Schritt eine mindestens drei aliphatische Doppelbindungen aufweisende organische Verbindung (1) der allgemeinen Formel

$R^2(CR^3=CH_2)_x$

wobei R^2 einen dreiwertigen oder vierwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen je Rest oder einen dreiwertigen oder vierwertigen Silanrest,

R^3 ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest und x 3 oder 4, bedeutet, mit einem Organosiloxan (2) mit endständigen Si-gebundenen Wasserstoffatomen und einem Siedepunkt von nicht mehr als 250°C bei Normaldruck in Gegenwart von der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt wird und überschüssiges Organosiloxan (2) destillativ entfernt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von Si-gebundenem Wasserstoff im Organosiloxan (2) zu aliphatischer Doppelbindung in organischer Verbindung (1) 1,5 bis 20 beträgt, und in einem zweiten Schritt die so erhaltenen Alkenylgruppen aufweisenden Siloxancopolymere mit Organopolysiloxan (5), ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus linearen, endständigen Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständigen Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, verzweigten, gegebenenfalls Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen Organopolysiloxanen und Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten, equilibriert werden, und in einem dritten Schritt die so erhaltenen, Si-gebundene Wasserstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymere mit α,ω -Dien (4) in Gegenwart von der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Doppelbindung förderndem Katalysator (3) umgesetzt werden und überschüssiges α,ω -Dien (4) destillativ entfernt wird, wobei das eingesetzte Verhältnis von aliphatischer Doppelbindung im α,ω -Dien (4) zu Si-gebundenem Wasserstoff im Kohlenwasserstoff-Siloxancopolymer 2,0 bis 20 beträgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)